

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-068560

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

(21)Application number : 10-251803

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1998

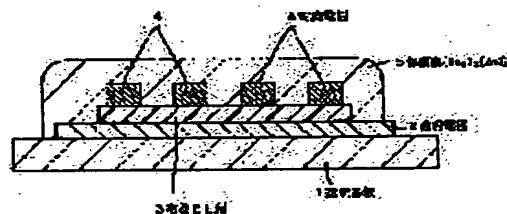
(72)Inventor : KONO ICHIRO

## (54) ELECTRIC FIELD LIGHT EMITTING ELEMENT

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a long-life electric field light emitting element which has high capability of blocking outside air to retard deterioration.

**SOLUTION:** A transparent electrode 2 of ITO, an organic EL layer 3, and opposed electrodes 4 of MgIn are formed on a transparent substrate 1, and a protective coat 5 of  $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_x$  ( $x \geq 0$ ) having a structure of hexagonal crystal layer is formed so as to cover a light emitting portion. Such construction allows a dense protective coat 5 to prevent the entry of outside air, which allows the opposed electrodes 4 to be prevented from being oxidized or the interface between the opposed electrodes 4 and the organic EL layer 3 to be prevented from peeling. This provides a long-life electroluminescent cell which retards deterioration.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.07.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-68560

(P2000-68560A)

(43) 公開日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
H01L 33/00

識別記号

F I  
H01L 33/00

テマコード (参考)

L

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-251803

(22) 出願日 平成10年8月24日 (1998.8.24)

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72) 発明者 河野 一郎

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ

オ計算機株式会社八王子研究所内

(74) 代理人 100074985

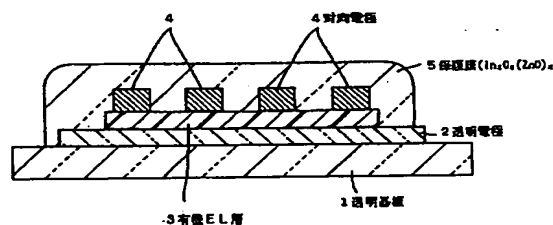
弁理士 杉村 次郎

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 外気を遮断する能力が高く、素子劣化を抑制した寿命の長い電界発光素子を提供する。

【解決手段】 透明基板1の上に、ITOでなる透明電極2、有機EL層3、MgInでなる対向電極4を形成し、発光部分を覆うように、六方晶層状構造の $\text{In}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_x$  (但し、 $x \geq 0$ ) でなる保護膜5を形成する。このような構成としたことにより、緻密な保護膜5により外気が侵入するのを抑制することができ、対向電極4が酸化されたり対向電極4と有機EL層3との界面剥離が発生するのを抑制することができる。このため、素子劣化を抑制した寿命の長い電界発光素子を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機EL材料を含む発光層を電極で挟んでなる発光部が、六方晶層状構造を有する、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ （但し、 $x \geq 0$ ）でなる保護膜で、封止されていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 前記保護膜のシート抵抗は、 $10\text{ k}\Omega/\square$ で以上であることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項3】 前記保護膜の膜厚は、 $300 \sim 1000\text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の電界発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は電界発光素子に関し、さらに詳しくは、有機エレクトロルミネッセンス（以下、有機ELという）材料を発光層に含む電界発光素子の封止技術に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の電界発光素子としては、相対向する透明基板の一方の透明基板の対向内側面に発光部が形成されたものがある。この発光部は、一方の透明基板側から、順次、透明電極、有機EL材を含む有機EL層、対向電極が積層されて形成されてなる。この一方の基板と他方の基板は、両基板の周縁部に沿って周回するように配置したシール材で所定間隔を保った状態で貼り合わされている。この発光部が形成されている空間は、両基板とシール材とで包囲され外気と遮断された構造となっている。

【0003】また、他の従来の電界発光素子としては、1枚の透明基板上に、透明電極、有機EL層、対向電極が積層されてなる発光部が形成され、発光部を樹脂封止することにより外気と遮断する構造のものがある。封止材料としては、樹脂の他に、シリカ、 $\text{SiO}_x$ などのシリコン酸化物や、 $\text{GeO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{GeS}$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{LiF}$ などの金属酸化物、金属硫化物、金属フッ化物が検討されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前者では外気との遮断性はシール材のガス透過性に依存するため、従来のシール材では酸素や水分などの侵入を完全に防止することができないものであった。このため、酸素や水分などの影響で対向電極が酸化することにより、ダークスポットと呼ばれる非点灯領域が成長して電界発光素子が劣化され、素子寿命を短くするという問題があった。

【0005】後者のうち樹脂封止したものでは、外気の遮断が不十分でありダークスポットの成長を抑えることが困難であった。さらに、封止樹脂の材料によっては有機EL層を劣化させる虞れがあった。また、シリカ、 $\text{SiO}$ などのシリコン酸化物や、 $\text{GeO}$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{Ge}$

$\text{S}$ 、 $\text{SnS}$ 、 $\text{LiF}$ などの金属酸化物、金属硫化物、金属フッ化物で封止したものでは、結晶粒径を小さくすることが難しいため、ある程度は酸化や水分の侵入を防ぐことはできてもダークスポットの成長の抑制には不十分である。因に、上記した金属酸化物、金属硫化物、金属フッ化物の一般的な成膜方法としては、マグネトロンスパッタRF法が行われるが、高速で成膜を行うと基板温度が上昇して、有機EL層に熱的ダメージを与える不都合があり、逆に低温（ $100^\circ\text{C}$ 以下）で成膜しようとする、成膜レートが低下してスループットが低くなるという不都合がある。

【0006】この発明は、外気を遮断する能力が高く、素子劣化を抑制した寿命の長い電界発光素子を提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、電界発光素子であって、有機EL材料を含む発光層を電極で挟んでなる発光部が、六方晶層状構造を有する、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ （但し、 $x \geq 0$ ）でなる保護膜で、封止されていることを特徴としている。

【0008】請求項1記載の発明では、発光部を封止する保護膜が、六方晶層状構造を有する、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ （但し、 $x \geq 0$ ）が緻密性を有する電気絶縁体であるため、外気が発光部に侵入するのを抑制することができる。

【0009】請求項2記載の発明は、請求項1記載の電界発光素子であって、前記保護膜のシート抵抗は、 $10\text{ k}\Omega/\square$ で以上であることを特徴としている。

【0010】請求項2記載の発明では、保護膜の電気抵抗が高いため、電界発光素子を良好に封止することができる。

【0011】請求項3記載の発明は、請求項1又は請求項2に記載の電界発光素子であって、前記保護膜の膜厚は、 $300 \sim 1000\text{ nm}$ であることを特徴としている。

【0012】請求項3記載の発明では、保護膜の膜厚を $300 \sim 1000\text{ nm}$ とすることにより、外気遮断性を十分に確保することができる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、この発明に係る電界発光素子の詳細を図面に示す実施形態に基づいて説明する。

【0014】（実施形態1）図1は、本発明に係る電界発光素子の実施形態1を示す断面説明図である。本実施形態は、例えばガラスでなる透明基板1の上に、導電性のITO（indium tin oxide）又は導電性の $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_m$ （但し $m > 0$ ）でなる可視光に対して透過性を示す複数の透明電極2が互いに平行に形成されている。また、透明基板2が形成された透明基板1上に、発光表示領域全体に互って有機EL層3が形成されている。この有機EL層3は、透明電極2側からN、N'-ジ

( $\alpha$ -ナフチル)-N,N'-ジフェニル-ビフェニル-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミンからなる正孔輸送層、96重量%の4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニレン)ビフェニルおよび4重量%の4,4'-ビス(2-カルバゾール)ビニレン)ビフェニルからなる発光層、アルミニウム-トリス(8-ヒドロキシキノリネート)からなる電子輸送層の3層で構成され、内部に電流が流れることにより青色波長域の光を発する。さらに、有機EL層(電子輸送層)3の上には、透明電極2と交差(直交)する方向に沿って、例えばマグネシウムインジウム(MgIn)でなる仕事関数の低い導電性材料やアルミニウム単体又はアルミニウム合金等でなる複数の対向電極4が平行をなすように形成されている。ここで、対向電極4の膜厚は、300nm以上に設定されている。

【0015】このような構造に対して、本実施形態では、透明電極2と有機EL層3と対向電極4とでなる発光部全体を覆うように保護層5が形成されている。なお、透明電極2と対向電極4の引き出し端子部は保護層5で覆われずに透明基板1の周縁部まで導出されている。この保護層5は、酸化インジウムと酸化亜鉛との複合酸化物を六方晶層状化合物となるように形成したものであり、図2に示すような結晶構造をもつ $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ (但し、 $x \geq 0$ )である。この六方晶層状化合物である $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ (但し、 $x \geq 0$ )は、X線回折や電子線回折でも完全な非晶質パターンを示し、250℃までの熱処理でも非晶質パターンの変化は認められず安定な非晶質構造を保っている。また、この六方晶層状化合物は、1次粒径が細かいため表面平滑性に優れた膜が得られる。さらに、この六方晶層状化合物は、高温高湿環境下に長時間放置しても電気抵抗変化が殆どないという性質がある。また、この六方晶層状化合物の下地に対する密着性は、基板目試験により剥離されにくく、曲げによる抵抗変化が殆どない。通常の $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ は、ITOと同様に膜中の酸素欠損が生じやすく、それがドナーとなるため、n型の半導体になり導電性を示す。しかし、本実施形態で保護層5に用いる六方晶層状化合物である $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ (但し、 $x \geq 0$ )では、後記するように膜中の酸素欠損を積極的に埋めることで絶縁性(高抵抗性)を持たせるものであるため、封止材として良好な特性をもつ。因に、本実施形態で保護層5として用いた $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ のシート抵抗(面抵抗)は、10k $\Omega$ /□以上である。

\*【0016】次に、本実施形態における保護層5の成膜プロセスを説明する。透明電極2、有機EL層3、及び対向電極5を形成した透明基板1をマグネトロンスパッタ装置内に設置・固定した後、封止領域を開口したマスクを配置して $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ を堆積させる。この成膜プロセスにおいては、DCリアクティブ方式を採用し、ターゲットとして $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ (95~50:5~50wt%)を用い、圧力をmtorrオーダに設定し、出力密度0.5~5W/cm<sup>2</sup>に設定して成膜を行った。なお、この成膜プロセスに際して、形成される保護層5の電気抵抗値を上げるためにプラズマガスとして、アルゴン(Ar)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)などの不活性ガスに5体積%(分圧比)以上の酸素ガスを混合したガスをプラズマ化して用いる。 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ の導電性は成膜時の雰囲気中の酸素の分圧比に依存し、酸素ガス0体積%での膜の抵抗は、50.6 $\Omega$ 、5体積%では10.9M $\Omega$ 、10体積%では4.32G $\Omega$ であった。このように、不活性ガスと酸素ガスをプラズマ化して用いることにより、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $(\text{ZnO})_x$ の膜中の酸素欠損を解消して、シート抵抗が10k $\Omega$ /□以上の保護層5を形成することができ、なお、成膜時の基板表面温度は、有機EL層3の有機材料の熱劣化を防ぐために、100℃以下に設定した。また、この保護層5の膜厚は、400~1000nm程度に設定した。また、マグネトロンスパッタ法の他に、対向ターゲットスパッタ法、イオンビームスパッタ法、ECR(電子サイクロトロン共鳴)スパッタ法などの成膜法を適用することが可能である。

【0017】以上、実施形態1について説明したが、保護層5の成膜方法としては、スパッタ法の他に、不活性ガスと酸素ガスをプラズマ化したものを用いて、プラズマ・イオンプレーティングを行う方法などを用いることが可能である。

【0018】下表1に、保護膜5を対向ターゲットスパッタ法にて形成した電界発光素子(本実施形態)と保護膜を形成しない電界発光素子(比較例)を80℃で放置し、発光面内に対するダークスポット(黒点)の成長面積率を時間を追って比較して示している。なお、下表1中の単位は%である。

【0019】  
【表1】

	0時間	24時間	96時間	144時間	168時間	312時間
比較例	0.53	16.78	26	34.87	50	100
実施例	0.7	1.58	3.85	5.2	6.48	8.59

【0020】上記の表1から判るように、本実施形態の電界発光素子は、比較例に比べて、312時間でダーク

スポットの成長を11倍以上抑制していることが確認できる。本実施形態で形成された保護膜5は、外気を遮断

する能力が高く、対向電極4の酸化や、有機EL層3と対向電極4との界面剥離を抑制できる。このため、電界発光素子の劣化を抑制して、寿命を向上させることができる。また、従来の電界発光素子のように保護膜として $\text{SiO}_2$ などの絶縁物で形成するには、ターゲットも絶縁物であるため、RF（高周波）スパッタしか用いることができなかったが、本実施形態では、 $\text{In}_2\text{O}_3$ （ $\text{ZnO}$ ）<sub>x</sub>のターゲットは導電性物質であるため、DC（直流）スパッタ法を用いることができる。このようにDCスパッタ法を用いれば、RFスパッタ法の20倍以上の成膜レートを得ることが可能となり、タクトの向上を図ることができる。

【0021】（実施形態2）図3は、本発明に係る電界発光素子の実施形態2を示している。本実施形態の電界発光素子では、ガラスや合成樹脂でなる基板6の上に対向電極4が複数平行に形成され、その上に有機EL層3が形成され、有機EL層3の上に対向電極4と交差する方向に向けて互いに平行をなす複数の透明電極2が形成されている。このような構造において、透明電極2と有機EL層3と対向電極4とでなる発光部全体を覆うよう

に透明な保護層5が形成されている。本実施形態の電界発光素子では、有機EL層3の発光を透明電極2を通じて保護膜5より射出するものであり、基板6は透明である必要はない。なお、本実施形態における各構成部分の材料は、上記した実施形態1と同様である。

【0022】本実施形態では、上記した実施形態1の作用・効果に加えて、基板6内の光の導波がなくなるため、光の利用効率が向上するなどの効果が得られる。また、本実施形態では、例えばマグネシウムインジウム（ $\text{MgIn}$ ）でなる仕事関数の低い導電性材料やAl合金等でなる対向電極4を基板6の上に形成するため、フォトリソグラフィ技術及びエッチング技術を用いて高精細に加工することが可能となる。

\*

\*【0023】以上、実施形態1及び実施形態2について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、構成の要旨に付随する各種の変更が可能である。例えば、上記した各実施形態では、透明電極2としてITOを用いたが、酸化亜鉛（ $\text{ZnO}$ ）、酸化スズ（ $\text{SnO}_2$ ）などの正孔注入性の良い、透明導電性材料を用いてもよい。また、対向電極4として $\text{MgIn}$ を用いたが、この他に、 $\text{MgAg}$ や $\text{AlLi}$ などの低仕事関数材料を用いることができる。さらに、上記した各実施形態では、3層構造の有機EL層3を用いたが、単層構造、2層構造、4層構造など各種の構造変更、材料変更が可能である。

【0024】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、この発明によれば、外気を遮断する能力が高く、素子劣化を抑制した寿命の長い電界発光素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電界発光素子の実施形態1を示す断面図。

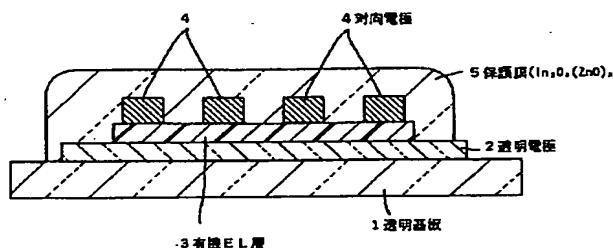
【図2】実施形態1に用いた保護膜を構成する六方晶層状構造の $\text{In}_2\text{O}_3$ （ $\text{ZnO}$ ）<sub>x</sub>（但し、 $x \geq 0$ ）の結晶構造を示す説明図。

【図3】本発明に係る電界発光素子の実施形態2を示す断面図。

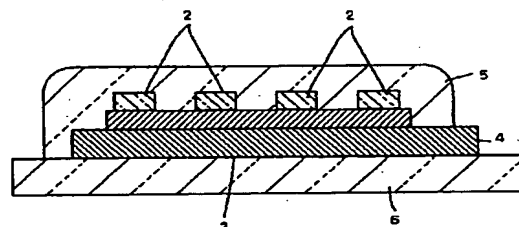
【符号の説明】

- 1 透明基板
- 2 透明電極
- 3 有機EL層
- 4 対向電極
- 5 保護膜
- 6 基板

【図1】



【図3】



【図2】

